

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLANDDEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) Offenlegungsschrift

(10) DE 199 57 351 A 1

(51) Int. Cl. 7:

C 08 G 18/08

C 08 G 18/18

C 08 G 18/22

C 08 L 75/04

C 09 D 175/04

C 09 J 175/04

EPO 0991-6-160

(21) Aktenzeichen: 199 57 351 4
(22) Anmeldetag: 29. 11. 1999
(13) Offenlegungstag: 31. 10. 2001(21) Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE(22) Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

(56) Entgegenhaltungen:

DE-PS 9 53 012
DE 42 32 015 A1
DE 41 40 660 A1
DE 37 39 261 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Polyurethan-Zusammensetzungen mit niedrigem Gehalt an Isocyanatmonomeren

(55) Polyurethan-Zusammensetzungen werden in einem zweistufigen Verfahren hergestellt, wobei in einem ersten Schritt eine Diolkomponente mit einem Molekulargewicht kleiner als 1000 mit einem monomeren Diisocyanat mit einem Molekulargewicht kleiner als 500 umgesetzt wird und aus diesem Umsetzungsprodukt das nicht umgesetzte monomere Diisocyanat entfernt wird und dann in einem zweiten Schritt das so entstandene hochmolekulare Diisocyanat mit einem Polyol umgesetzt wird, so daß ein reaktives Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen entsteht.

Derartige reaktive Polyurethan-Zusammensetzungen eignen sich zur Verwendung als Bindemittel für reaktive ein- oder zweikomponentige Kleb-/Dichtstoffe, die ggf. lösungsmittelhaltig sein können. Weiterhin eignen sich diese Zusammensetzungen bei entsprechender Auswahl der Polyoole zur Herstellung von reaktiven Schmelzklebstoffen. Wesentlicher Vorteil dieser Zusammensetzungen gegenüber bekannten Polyurethan-Zusammensetzungen ist der drastisch reduzierte Anteil an monomeren Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht unter 500.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen auf der Basis von Polyolen und hochmolekularen Diisocyanaten mit einem niedrigen Gehalt an monomeren Diisocyanaten; sowie deren Herstellung und deren Verwendung als Bindemittel für reaktive ein- oder zweikomponentige Kleb-/Dichtstoffe, reaktive Schmelzklebstoffe oder lösungsmittelhaltige Polyurethansklebstoffe.

[0002] Reaktive Polyurethan-Kleb-/Dichtstoffe, insbesondere einkomponentig feuchtigkeitshärtende Systeme, enthalten in der Regel bei Raumtemperatur flüssige Polymere mit Urethangruppen; ggf. Harnstoffgruppen und reaktiven Isocyanatgruppen. Für viele Anwendungsfälle sind diese Zusammensetzungen lösungsmittelfrei und sehr hochviskos und/oder pastös, sie werden bei Raumtemperatur oder bei leicht erhöhter Temperatur zwischen etwa 50°C und etwa 100°C verarbeitet.

[0003] Reaktive, einkomponentige, feuchtigkeitshärtende Polyurethan-Schmelzklebstoffe sind feuchtigkeitshärtende bzw. feuchtigkeitsvernetzende Klebstoffe; die bei Raumtemperatur fest sind und in Form ihrer Schmelze als Klebstoff appliziert werden, und deren polymerer Bestandteile Urethangruppen sowie reaktionsfähige Isocyanatgruppen enthalten.

[0004] Durch das Abkühlen dieser Schmelze nach dem Auftrag und Fügen der zu verbindenden Substrat-Teile erfolgt zunächst eine rasche physikalische Abbindung des Schmelzklebstoffes durch dessen Erstarren. Daran schließt sich eine chemische Reaktion der noch vorhandenen Isocyanatgruppen mit Feuchtigkeit aus der Umgebung zu einem vernetzten unschmelzbaren Klebstoff an. Reaktive Schmelzklebstoffe auf der Basis von Isocyanat-terminierten Polyurethanprepolymeren sind z. B. bei H. F. Huber und H. Müller in "Shaping Reactive Hotmelts Using LMW Copolyesters", Adhesives Age, November 1987, Seite 32 bis 35 beschrieben.

[0005] Reaktive Polyurethan-Kleb-/Dichtstoffe zeichnen sich durch ein sehr hohes Leistungsprofil aus. Daher konnten in den letzten Jahren zunehmend neue Anwendungen für diese Kleb-/Dichtstoffe erschlossen werden.

[0006] Zusammensetzungen für derartige Klebstoffe und/oder Dichtstoffe sind bereits aus sehr vielen Patentanmeldungen und sonstigen Veröffentlichungen bekannt.

[0007] Neben vielen Vorteilen weisen diese Polyurethan-Zusammensetzungen auch einige systembedingte Nachteile auf. Einer der gravierendsten Nachteile ist der Restmonomergehalt an Isocyanaten, insbesondere der flüchtigeren Diisocyanate. Kleb-/Dichtstoffe und insbesondere die Schmelzklebstoffe werden bei erhöhter Temperatur verarbeitet. Die Schmelzklebstoffe werden beispielsweise zwischen 100°C und 200°C verarbeitet. Kaschierklebstoffe zwischen Raumtemperatur und 150°C. Schon bei Raumtemperatur weisen flüchtige Isocyanate wie TDI oder IPDI einen nicht zu vernachlässigenden Dampfdruck auf. Dieser merkliche Dampfdruck ist insbesondere bei einem Sprühauflauf besonders gravierend, da hierbei signifikante Mengen an Isocyanatdämpfen über dem Applikationsobjekt auftreten können, die wegen ihrer reizenden und sensibilisierenden Wirkung toxisch sind.

[0008] Daher müssen Schutzmaßnahmen zur Verhütung von Gesundheitsschäden für die mit der Verarbeitung beauftragten Personen ergriffen werden. Diese Maßnahmen, wie z. B. die Überwachungspflicht der Einhaltung der maximalen Arbeitsplatzkonzentration sind aufwendig. Insbesondere Absaugungsmaßnahmen der Dämpfe an der Entstehungs- und Austrittsstelle sind sehr kostenintensiv und behindern zudem oft das Auflaufverfahren, wie insbesondere den Sprühauflauf der reaktiven Polyurethan-Kleb-/Dichtstoffe.

[0009] Für die genannten Anwendungsfelder ist daher die Entwicklung von reaktiven Polyurethan-Zusammensetzungen mit einem drastisch reduzierten Anteil an monomeren Diisocyanaten in hohem Maße wünschenswert, da letztere zum Teil erst deren Einsatz bei vielen Applikationen ermöglicht; bei denen der Einsatz aus den oben erläuterten arbeitshygienischen Problemen bisher nicht möglich war.

[0010] Nach der Schulz-Flory-Statistik ist bei der Umsetzung von Diisocyanaten mit Isocyanatgruppen etwa gleicher Reaktivität mit hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen der verbleibende Gehalt an monomerem Diisocyanat im Reaktionsprodukt vom NCO/OH-Verhältnis der Reaktanten bei der Prepolymer-Synthese abhängig. Bei einem NCO/OH-Verhältnis von 2, wie es häufig für die Prepolymerzusammensetzung notwendig ist, verbleiben etwa 25% des eingesetzten monomeren Diisocyanates als Monomer im Prepolymer. Werden bei einer Prepolymer-Synthese z. B. 10 Gew.-% Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) bei einem NCO/OH-Verhältnis von 2 eingesetzt, so findet man in Übereinstimmung mit der oben genannten statistischen Abschätzung größenordnungsmäßig etwa 2 Gew.-% monomeres MDI im Prepolymeren. Bei 150°C hat das reine MDI bereits einen Dampfdruck von 0,8 bar; in Zusammensetzungen ist dieser Dampfdruck zwar nach Maßgabe des Raoult'schen Gesetzes niedriger, er ist aber immer noch oberhalb des arbeitshygienisch unbedenklichen Bereiches. Unter den oben beschriebenen Applikationsbedingungen, insbesondere bei einer großflächigen Applikation als Schmelzklebstoff in dünner Schicht, gelangen also erhebliche Mengen des Restmonomers in den darüber liegenden Luftraum und müssen durch Absaugung entfernt werden. Eine signifikante Absenkung des Monomergehaltes um eine Zehnerpotenz durch Verringerung des NCO/OH-Verhältnisses ist in der Praxis in aller Regel nicht durchführbar, weil das durchschnittliche Molekulargewicht dann exponentiell ansteigen würde und die daraus resultierenden Polyurethan-Zusammensetzungen extrem hochviskos würden und nicht mehr zu verarbeiten wären. In der Praxis geht man daher bei der Prepolymer-Synthese auch andere Wege. So wird beispielsweise mit einem ausreichend hohen NCO/OH-Verhältnis synthetisiert und das monomere Diisocyanat nach der Prepolymerisierung in einem zweiten Schritt entfernt, dies kann beispielsweise durch Abdestillieren des nicht umgesetzten monomeren Diisocyanates im Vakuum geschehen oder durch nachträgliche chemische Bindung des monomeren Diisocyanates. So beschreibt die EP-A-

316738 ein Verfahren zur Herstellung von Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanaten mit einem Urethangruppen-freien Ausgangs-Diisocyanat von maximal 0,4 Gew.-% durch Umsetzung von aromatischen Diisocyanaten mit mehrwertigen Alkoholen und anschließender Entfernung des nicht umgesetzten, überschüssigen Ausgangs-Diisocyanats, wobei die destillative Entfernung des überschüssigen Ausgangs-Diisocyanat in Gegenwart eines Isocyanatgruppen aufweisenden aliphatischen Polyisocyanats durchgeführt wird.

[0011] Die EP-A-0393903 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Prepolymeren, bei dem in einem ersten Schritt monomeres Diisocyanat mit einem Polyol umgesetzt wird. Anschließend wird ein Katalysator in ausreichender Menge zugegeben, so daß ein erheblicher Teil der restlichen Isocyanat-Funktionalität in Allophanat-Funktionalität übergeführt wird. Nach Erreichen des theoretischen NCO-Gehaltes wird die Reaktion durch rasches Abkühlen und Zusatz von Salicylsäure abgestoppt.

[0012] Die WO-95/06124 beschreibt Polyurethan-Zusammensetzungen mit einem niedrigen Anteil an monomeren Diisocyanaten, die durch Umsetzung von Polyolen mit trifunktionellen Isocyanaten und ggf. Zusatz von monofunktionalen Kettenabbrüchern hergestellt werden. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die geringe Verfügbarkeit von trifunktionellen, niedermolekularen Isocyanaten, insbesondere die trifunktionellen Homologen des Diphenylmethandiisocyanates sind kommerziell in reiner Form nicht erhältlich.

[0013] Die Arbeit von V. A. Kudishina und E. F. Morgunova, Sint. Fiz.-Khim. Polim. (1970), No. 7, 125-129 werden kathärtende Polyurethansklebstoffe auf der Basis von hydroxifunktionellen Polyester- bzw. Polyethern und isocyanathaltigen Härtern beschrieben. Bei den isocyanathaltigen Härtern handelt es sich um Umsetzungsprodukte des Toluyl-diisocyanates (TDI) bzw. des Diphenylmethandiisocyanates (MDI) mit Ethylenglycol bzw. Glycerin. Es wird angegeben, daß diese Härterkomponenten zu einer wesentlichen Verminderung der Toxizität der Klebstoffe führt, obwohl diese noch eine Isocyanatmenge von 1,7% im Luftraum der entsprechenden Versuchskammer erzeugen. Derartige Arbeitsplatzkonzentrationen an Isocyanaten sind nach heutigen arbeitshygienischen Standards in westlichen Industrieländern nicht mehr tolerierbar.

[0014] Trotz des vorgenannten Standes der Technik besteht also weiterhin Bedarf an verbesserten Polyurethan-Zusammensetzungen mit einem niedrigen Anteil an monomeren Diisocyanaten, die sich für den Einsatz als Kleb-/Dichtstoffe, insbesondere für reaktive Schnellklebstoffe eignen. Dabei sollen insbesondere die eingesetzten Rohstoffe leicht und kostengünstig zugänglich sein und sich leicht umsetzen lassen.

[0015] Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im Wesentlichen in der Bereitstellung von Umsetzungsprodukten aus Polyolen und hochmolekularen Diisocyanaten.

[0016] Hochmolekulare Diisocyanate im Sinne dieser Erfindung sind dabei solche Diisocyanate, die durch Umsetzung von Diolen mit einem Molekulargewicht kleiner als 1000 mit monomeren Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht kleiner als 500 erhalten werden. Dabei sollen die hochmolekularen Diisocyanate vor deren Umsetzung mit einem oder mehreren Polyolen maximal 10 mol% an monomeren Diisocyanat bezogen auf das hochmolekulare Diisocyanat enthalten.

[0017] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung derartigen Umsetzungsprodukte aus Polyolen und hochmolekularen Diisocyanaten. Dabei wird in einem ersten Schritt die Diolkomponente mit einem Molekulargewicht kleiner als 1000 mit einem großen stöchiometrischen Überschuß an monomeren Diisocyanat mit einem Molekulargewicht kleiner als 500 zu einem hochmolekularen Diisocyanat umgesetzt. Nach dieser Umsetzung wird, ggf. durch Zugabe eines Nichtlösers, das hochmolekulare Diisocyanat aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt und durch Filtration oder Zentrifugieren von nicht umgesetztem Diisocyanat befreit. In einem nachfolgenden zweiten Schritt wird dieses hochmolekulare Diisocyanat mit einem Polyol umgesetzt, so daß ein reaktives Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen entsteht, das einen sehr geringen Gehalt an monomeren Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht kleiner als 500 aufweist.

[0018] Ein weiteres Verfahren zur Herstellung derartiger Zusammensetzungen besteht darin, daß nach dem ersten Schritt der Umsetzung der Diolkomponente mit dem monomeren Diisocyanat, das überschüssige monomere Diisocyanat destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird oder durch selektive Extraktion aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird und danach in einem zweiten Schritt ebenfalls dieses hochmolekulare Diisocyanat mit einem Polyol zu einem reaktiven Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen umgesetzt wird.

[0019] Monomere Diisocyanate im Sinne dieser Erfindung sind solche aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanate, deren Molekulargewicht kleiner als 500 ist. Beispiele für geeignete aromatische Diisocyanate sind alle Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI) entweder in isomerenreiner Form oder als Mischung mehrerer Isomerer, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Naphthalin-1,4-diisocyanat (NDI), Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat sowie Mischungen des 4,4'-Diphenylmethandiisocyanats mit dem 2,4'-Isomeren, Xylylen-diisocyanat (XDI), 4,4'-Diphenyldimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyl-diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzyl-diisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat. Beispiele für geeignete cycloaliphatische Diisocyanate sind die Hydrierungsprodukte der vorgenannten aromatischen Diisocyanate wie z. B. das 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H_2MDI), 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), Cyclohexan-1,4-diisocyanat, hydriertes Xylylen-diisocyanat (IXDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, m- oder p-Tetramethylxylylen-diisocyanat (m-TMXDI, p-TMXDI) und Dimerfettsäure-Diisocyanat. Beispiele für aliphatische Diisocyanate sind Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, Lysindiisocyanat sowie 1,12-Dodecandiisocyanat ($C_{12}DI$).

[0020] Diese monomeren Diisocyanate werden in einem ersten Reaktionsschritt mit niedermolekularen Diolen zu hochmolekularen Diisocyanaten umgesetzt. Die hierfür verwendeten Diole haben ein Molekulargewicht kleiner als 1000. Grundsätzlich können hierfür alle linearen oder schwach verzweigten C2-C18-Alkandiole verwendet werden. Weiterhin können die niedermolekularen Polyether verwendet werden sowie niedermolekulare Alkoxylierungsprodukte von aromatischen Dihydroxyverbindungen (Diphenolen).

[0021] Konkrete Beispiele für die erfindungsgemäß zu verwendenden Diole sind Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-

Propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiöl, 2-Methylpropandiöl, 1,6-Hexandiol, 2,4,4-Trimethylhexandiöl-1,6, 2,2,4-Tri-methylhexandiöl-1,6, 1,4-Cyclohexandimethanol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Dipropylene-glycol, Tripropylenglycol, Tetrapropylenglycol, Poly(oxetetramethylene)glycol mit einem Molekulargewicht bis zu 650, Alkoxylierungsprodukte des Bisphenols A; Alkoxylierungsprodukte des Bisphenols F, der isomeren Dihydroxyanthracene, der isomeren Dihydroxynaphthaline, des Brenzkatechins, des Resorcins, des Hydrochinons mit bis zu 8 Alkoxy-Einheiten pro aromatischer Hydroxygruppe oder Mischungen der vorgenannten Diole.

[0022] Die Umsetzung der monomeren Diisocyanate mit den Diolen erfolgt dabei in an sich bekannter Weise, ggf. unter Zusatz von aprotischen Lösungsmitteln. Um die Bildung höherer Oligomere zu vermeiden, wird hierfür zweckmäßiger Weise ein höherer stöchiometrischer Überschuss an Diisocyanaten im Verhältnis zu den eingesetzten Diolen angewendet. Ggf. können an sich bekannte Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zwischen der Isocyanatgruppe und der Alkoholgruppe eingesetzt werden. Dabei soll die Reaktion und das stöchiometrische Verhältnis von monomerem Diisocyanat und Diol so gewählt werden, daß möglichst ausschließlich ein 2:1 Addukt aus monomeren Diisocyanat und Diol entsteht und die Bildung höherer Oligomerer weitgehend unterdrückt wird.

[0023] Nach Abschluß der Reaktion wird das Umsetzungsergebnis möglichst weitgehend von monomerem Diisocyanat befreit, das so entstandene hochmolekulare Diisocyanat im Sinne dieser Erfindung soll maximal 10 mol% monomeres Diisocyanat, bezogen auf das hochmolekulare Diisocyanat, enthalten. Der Reinigungsschritt kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen. Bei der Verwendung von niederen Alkandiolen hat es sich bewährt, die geringe Löslichkeit des hochmolekularen Diisocyanates in einigen Lösungsmitteln auszunutzen, in dem nach Abschluß der Diol/Diisocyanat-Reaktion ein Nichtlösler für das hochmolekulare Diisocyanat zugefügt wird, der gleichzeitig Lösler für das monomere Diisocyanat ist. Dadurch wird das hochmolekulare Diisocyanat aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt und durch Filtration oder durch Zentrifugieren von nicht umgesetztem monomerem Diisocyanat befreit. Dieses Verfahren ist insbesondere anzuwenden, wenn die schwerer flüchtigen monomeren Diisocyanate wie beispielsweise das MDI Verwendung finden sollen.

[0024] Nichtlösler sind dabei insbesondere unpolare aprotische organische Lösungsmittel wie z. B. Ethylacetat, Chlorbenzol, Xylole, Toluol, oder insbesondere Sieregrenzenbenzine.

[0025] Bei der Verwendung von flüchtigen monomeren Diisocyanaten wie z. B. TDI, TMXDI, IPDI, XDI kann das überschüssige monomere Diisocyanat auch destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Hierzu erfolgt die Destillation vorzugsweise im Vakuum mit Hilfe eines Dünnschichtverdampfers oder eines Dünffilmverdampfers. Derartige Destillationsverfahren sind z. B. im Kunststoff Handbuch Band 7, "Polyurethanen", G. W. Becker (Herausgeber), Hanser-Verlag, München, 3. Auflage 1993, Seite 425 beschrieben.

[0026] Eine weitere Möglichkeit der Entfernung des monomeren Diisocyanates aus dem Reaktionsgemisch ist die selektive Extraktion des monomeren Diisocyanates, beispielsweise unter Verwendung von überkritischem Kohlendioxyd oder anderen überkritischen aprotischen Lösungsmitteln. Dieses Extraktionsverfahren ist beispielsweise aus der WO-97/46603 bekannt.

[0027] Das derartig hergestellte monomerenfreie bzw. monomerenarme hochmolekulare Diisocyanat wird in einem zweiten Reaktionsschritt in an sich bekannter Weise mit Polyolen zu Prepolymeren umgesetzt. Dabei beträgt das NCO/OH-Verhältnis 1,2:1-5:1. Da das hochmolekulare Diisocyanat bereits weitestgehend monomerenfrei ist, können im zweiten Reaktionsschritt auch höhere NCO/OH-Verhältnisse bis 10:1 verwendet werden.

[0028] Als Polyole können dabei eine Vielzahl von höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen verwendet werden. Als Polyole eignen sich vorzugsweise die bei Raumtemperatur flüssigen, glasartig festen oder kristallinen Polyhydroxyverbindungen mit zwei bzw. drei Hydroxygruppen pro Molekül im Molekulargewichts-Bereich von 400 bis 20000, vorzugsweise im Bereich von 1000 bis 6000. Beispiele sind di- und/oder trifunktionelle Polypropylenglycole, es können auch statistische und/oder Blockcopolymeren des Ethylenoxids und Propylenoxids eingesetzt werden. Eine weitere Gruppe von vorzugsweise einzusetzenden Polyethern sind die Polytetramethylenglycole (Poly(oxetetramethylene)glycol, Poly-THF), die z. B. durch die saure Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden, dabei liegt der Molekulargewichts-Bereich der Polytetramethylenglycole zwischen 600 und 6000, vorzugsweise im Bereich von 800 bis 5000.

[0029] Weiterhin sind als Polyole die flüssigen, glasartig amorphen oder kristallinen Polyester geeignet, die durch Kondensation von Di- bzw. Tricarbonsäuren, wie z. B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Korksaure, Undecandsäure, Dodecandsäure, 3,3-Dimethylglutarsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Dimerfettsäure oder deren Mischungen mit niedermolekularen Diolen bzw. Triolen wie z. B. Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dipropylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-dodecandiol, Dimerfettalkohol, Glycerin, Trimethylolpropan oder deren Mischungen hergestellt werden können.

[0030] Eine weitere Gruppe der erfundungsgemäß einzusetzenden Polyole sind die Polyester auf der Basis von ϵ -Caprolacton, auch "Polycaprolactone" genannt. Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigte Fettsäure-enthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglycerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden. Weitere geeignete Polyole sind Polycarbonat-Polyole und Dimerdiole (Fa. Henkel) sowie Rizinusöl und dessen Derivate. Auch die Hydroxyfunktionellen Polybutadiene, wie sie z. B. unter dem Handelsnamen "Poly-bd" erhältlich sind, können für die erfundungsgemäßen Zusammensetzungen als Polyole eingesetzt werden.

[0031] Weiterhin eignen sich als Polyole lineare und/oder schwach verzweigte Acrylester-Copolymer-Polyole, die beispielsweise durch die radikalische Copolymerisation von Acrylsäureestern, bzw. Methacrylsäureestern mit Hydroxyfunktionellen Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Verbindungen wie Hydroxyethyl(meth)acrylat oder Hydroxypropyl(meth)acrylat hergestellt werden können. Wegen dieser Herstellungsweise sind die Hydroxygruppen bei diesen Polyolen in der Regel statistisch verteilt, so daß es sich hierbei entweder um lineare oder schwach verzweigte Polyole mit

einer durchschnittlichen OH-Funktionalität handelt. Obwohl für die Polyole die difunktionellen Verbindungen bevorzugt sind, können auch, zumindest in untergeordneten Mengen, höherfunktionelle Polyole verwendet werden.

[0032] Die Auswahl des Polyols oder der Polyole richtet sich dabei nach der Verwendungsart dieser Kleb-/Dichtstoff-Zusammensetzung. Bei hochviskosen oder pastösen flüssigen Kleb-/Dichtstoffen werden vorzugsweise zumindest überwiegend flüssige Polyole eingesetzt. Bei zweikomponentigen Kleb-/Dichtstoffen kann dabei die eine Komponente ein Prepolymer mit reaktiven Isocyanat-Endgruppen aus den Polyolen enthalten und die zweite Komponente ein hydroxyfunktionelles Polyol oder hydroxyfunktionelles Polyurethan. Es kann aber auch das hochmolekulare Diisocyanat als Härter für eine hydroxyfunktionelle Komponente verwendet werden, wobei die hydroxyfunktionelle Komponente entweder eines oder mehrerer der vorgenannten Polyole oder ein hydroxylgruppenhaltigen Polyurethanprepolymer enthalten.

[0033] Bei der Verwendung der erfundungsgemäßen Polyurethan-Zusammensetzungen als reaktive Schmelzklebstoffe werden die Polyolkomponenten so ausgewählt, daß die Zusammensetzung bei Raumtemperatur fest ist. Dies kann einerseits dadurch geschehen, daß feste amorphe und/oder feste kristalline Polyhydroxyverbindungen eingesetzt werden, es kann jedoch auch dadurch geschehen, daß ein erheblicher Anteil an kurzketigen Polyhydroxyverbindungen mit verwendet wird, da durch die hohe Konzentration an Urethangruppierungen diese Zusammensetzungen ebenfalls bei Raumtemperatur fest sind. Auswahlkriterien für die Polyole finden sich z. B. in dem vorgenannten Aufsatz von H. F. Huber und H. Müller.

[0034] Die erfundungsgemäßen Zusammensetzungen können ggf. zusätzlich Katalysatoren enthalten, die die Bildung des Polyurethanprepolymeren bei seiner Herstellung beschleunigen und/oder die die Feuchtigkeitsvernetzung nach der Applikation des Kleb-/Dichtstoffes beschleunigen. Als erfundungsgemäß einsetzbare Katalysatoren eignen sich z. B. die metallorganische Verbindungen des Zinns, Eisens, Titans oder Wismuts wie Zinn(II)salze von Carbonsäuren, z. B. Zinn-II-acetat, -ethylhexoat und -diethylhexoat verwendet werden. Eine weitere Verbindungsklasse stellen die Djalkyl-Zinn(IV)-Carboxylate dar. Die Carbonsäuren haben 2, vorzugsweise wenigstens 10, insbesondere 14 bis 32 C-Atome. Es können auch Dicarbonsäuren eingesetzt werden. Als Säuren seien ausdrücklich genannt: Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Pimelinsäure, Terephthalsäure, Phenylsuccinsäure, Benzoësäure, Essigsäure, Propionsäure sowie 2-Ethylhexan-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure. Konkrete Verbindungen sind: Dibutyl- und Dioctyl-zinndiacetal, -maleat, -bis-(2-ethylhexoat), -dilauroat, Tributylzinnacetat, Bis(β-methoxycarbonylethyl)zinndilauroat und Bis(β-acetyl-ethyl)zinndilauroat.

[0035] Auch Zinnoxide und -sulfide sowie -thiolate sind brauchbar. Konkrete Verbindungen sind: Bis(tributyl-zinn)oxid, Bis(trioctylzinn)oxid, Dibutyl- und Dioctylzinn-bis(2-ethylhexylthiolat) Dibutyl- und Dioctylzinndodecylthiolat, Bis(β-methoxycarbonyl-ethyl)zinndodecylthiolat, Bis(β-acetyl-ethyl)zinn-bis(2-ethylhexylthiolat), Dibutyl- und Dioctylzinndidecylthiolat, Butyl- und Octylzinntris(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), Dibutyl- und Dioctylzinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), Tributyl- und Dioctylzinn(thioglykolsäure-2-ethylhexoat) sowie Butyl- und Octylzinntris(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Dibutyl- und Dioctylzinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Tributyl- und Dioctylzinn(thioethylenglykol-2-ethylhexoat) mit der allgemeinen Formel $R_{n+1}Sn(SCH_2CH_2OCOC_8H_{17})_{3-n}$, wobei R eine Alkylgruppe mit 4 bis 8 C-Atomen ist, Bis(β-methoxycarbonyl-ethyl)zinnbis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Bis(β-methoxycarbonyl-ethyl)-zinnbis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), und Bis(β-acetyl-ethyl)zinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat).

[0036] Zusätzlich geeignet sind auch aliphatische, tertiäre Amine insbesondere bei cyclischer Struktur. Unter den tertiären Aminen sind auch solche geeignet, die zusätzlich noch gegenüber den Isocyanaten reaktive Gruppen tragen, insbesondere Hydroxyl- und/oder Aminogruppen. Konkret genannt seien: Dimethylmonoethanolamin, Diethylmonoethanolamin, Methylmonoethanolamin, Triethanolamin, Trimethanolamin, Tripropanolamin, Tributanolamin, Trihexanolamin, Tripentanolamin, Tricyclohexanolamin, Diethanolmethylenamin, Diethanolethylamin, Diethanolpropylamin, Diethanolbutylenamin, Diethanolpentylamin, Diethanohexylamin, Diethanolcyclohexylamin, Diethanolphenylamin sowie deren Ethoxylierungs- und Propoxylierungs-Produkte, Diaza-bicyclo-octan (DABCO), Triethylamin, Dimethylbenzylamin (Desmopan DB, BAYER), Bisdimethylaminoethyl-ether (Catalyst A 1, UCC), Tetramethylguanidin, Bisdimethylaminomethyl-phenol, 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol, 2-Dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropylether, Bis(2-dimethylaminoethyl)ether, N,N-Dimethylpiperazin, N-(2-hydroxyethoxyethyl)-2-azanorbornane, oder auch ungesättigte bicyclische Amine, z. B. Diazabicycloundecen (DBU) sowie Texacat DP-914 (Texaco Chemical), N,N,N,N-Tetramethylbutan-1,3-diamin, N,N,N,N-Tetramethylpropan-1,3-diamin und N,N,N,N-Tetramethylhexan-1,6-diamin. Die Katalysatoren können auch in oligomerisierter oder polymerisierter Form vorliegen, z. B. als N-methyliertes Polyethylenimine.

[0037] Ganz besonders bevorzugte Katalysatoren sind jedoch die Derivate des Morpholins. Konkrete Beispiele für geeignete Morpholino-Verbindungen sind: Bis(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino)-ethyl)-(2-(4-morpholino)-ethyl) amin, Bis(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino)-ethyl)-(2-(2,6-diethyl-4-morpholino)-ethyl) amin, Tris(2-(4-morpholino)-ethyl) amin, Tris(2-(4-morpholino)-propyl) amin, Tris(2-(4-morpholino)-butyl) amin, Tris(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino)-ethyl) amin, Tris(2-(2,6-diethyl-4-morpholino)-ethyl) amin, Tris(2-(2-methyl-4-morpholino)-ethyl) amin oder Tris(2-(2-ethyl-4-morpholino)-ethyl) amin, Dimethylaminopropylmorpholin, Bis-(morpholinopropyl)-methylamin, Diethylaminopropylmorpholin, Bis-(morpholinopropyl)-ethylamin, Bis-(morpholinopropyl)-propylamin, Morpholinopropylpyrrolidin oder N-Morpholinopropyl-N'-methyl-piperazin, Dimorpholinodiethyl-ether (DMDEE) oder Di-2,6-dimethylmorpholin-ether.

[0038] Weiterhin kann die erfundungsgemäße Zusammensetzung ggf. zusätzlich Stabilisatoren, haftvermittelnde Zusätze wie klebrigmachende Harze, Füllstoffe, Pigmente, Weichmacher und/oder Lösungsmittel enthalten.

[0039] Als "Stabilisatoren" im Sinne dieser Erfindung sind einerseits Stabilisatoren zu verstehen, die eine Viskositätsstabilität des Polyurethanprepolymeren während der Herstellung, Lagerung bzw. Applikation bewirken. Hierfür sind z. B. monofunktionelle Carbonsäurechloride, monofunktionelle hochreaktive Isocyanate, aber auch nicht-korrosive anorganische Säuren geeignet, beispielhaft seien genannt: Benzoylchlorid, Toluolsulfonylisocyanat, Phosphorsäure oder phosphorige Säure. Des Weiteren sind als Stabilisatoren im Sinne dieser Erfindung Antioxidantien, UV-Stabilisatoren oder Hydrolyse-Stabilisatoren zu verstehen. Die Auswahl dieser Stabilisatoren richtet sich zum einen nach den Haupt-

komponenten der Zusammensetzung und zum anderen nach den Applikationsbedingungen sowie den zu erwartenden Belastungen des ausgehärteten Produktes. Wenn das Polyurethanprepolymer überwiegend aus Polyetherbausteinen aufgebaut ist, sind hauptsächlich Antioxidantien, ggf. in Kombination mit UV-Schutzmitteln, notwendig. Beispiele hierfür sind die handelsüblichen sterisch gehinderten Phenoxy- und/oder Thioether und/oder substituierte Benzotriazole oder die sterisch gehinderten Amine vom Typ des HALS ("Hindered Amine Light Stabilizer").

[0040] Bestehen wesentliche Bestandteile des Polyurethanprepolymers aus Polyesterbausteinen, werden vorzugsweise Hydrolyse-Stabilisatoren, z. B. vom Carbodiimid-Typ, eingesetzt.

[0041] Werden die erfundungsgemäßen Zusammensetzungen als Schmelzklebstoffe, Kaschierklebstoffe oder Kleb-/Dichtstoffe eingesetzt, so können diese noch klebrigmachende Harze, wie z. B. Abietinsäure, Abietinsäureester, Terpenharze, Terpenphenolharze oder Kohlenwasserstoffharze sowie Füllstoffe (z. B. Silikate, Talc, Calciumcarbonate, Tone oder Ruß), Weichmacher (z. B. Phthalate) oder Thixotropiermittel (z. B. Bentone, pyrogene Kieseläuren, Harnstoffderivate, fibrillierte oder Pulp-Kurzfasern) oder Farbpasteen bzw. Pigmente enthalten.

[0042] Bei der Verwendung als Kaschierklebstoff kann zum Erreichen bestimmter zusätzlicher Eigenschaften, wie thermischer und chemischer Beständigkeit noch ein Zusatz von Epoxidharzen, Phenolharzen, Novolaken, Resolen oder Melaminharzen und ähnliches notwendig sein. Außerdem können in diesem Falle die Prepolymeren auch in Lösung hergestellt werden, vorzugsweise in polaren, aprotischen Lösungsmitteln. Die bevorzugten Lösungsmittel haben dabei einen Siedebereich von etwa 50°C bis 140°C. Obwohl auch halogenierte Kohlenwasserstoffe geeignet sind, werden ganz besonders Ethylacetat, Methyläthylketon (MEK) oder Aceton bevorzugt.

[0043] Die erfundungsgemäßen Kleb-/Dichtstoffzusammensetzungen lassen sich wie die üblichen bekannten Polyurethan-Kleb-/Dichtstoffe einsetzen als reaktiver ein- oder zweikomponentiger Kleb-/Dichtstoff, als reaktiver Schmelzklebstoff oder als lösungsmittelhaltiger Klebstoff in ein- oder zweikomponentiger Form. Wesentlicher Vorteil gegenüber den bekannten Polyurethan-Kleb-/Dichtstoffen der signifikant niedriger Anteil an arbeitshygienisch bedenklichen monomeren Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht unterhalb 500.

[0044] Nachfolgend wird die Erfindung anhand einiger bevorzugter Ausführungsbeispiele näher erläutert, wobei die Auswahl der Beispiele keine Beschränkung des Umfanges des Erfindungsgegenstandes darstellen soll. Die Mengenangaben in den Beispielen sind Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente, wenn nicht anders angegeben.

Beispiele

30

1. Herstellung von hochmolekularen Diisocyanaten

[0045] Die monomeren Diisocyanate wurden in Ethylacetat vorgelegt und auf 50°C aufgeheizt. Anschließend wurde die Heizung abgestellt und das entsprechende Diol innerhalb von 10 Minuten zudosiert. Aufgrund der Reaktionswärme heizte sich das Reaktionsgemisch auf ca. 60°C auf. Nach 15 Minuten Reaktionszeit wurde der Ansatz auf 80°C aufgeheizt. Weitere 15 Minuten später wurde der Katalysator zugegeben und die Reaktion weitere 30 Minuten fortgeführt. Als Füllungsmittel für das hochmolekulare Diisocyanat wurden Ethylacetat, Chlorbenzol, Benzin, Aceton, n-Hexan und eingesetzt. Die Eigenschaften der hochmolekularen Diisocyanate sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt:

40

45

50

55

60

65

Beispiel	Monomeres Diisocyanat	Diol ¹⁾	molares Verhältnis	Lösungsmittel	Katalysator ²⁾	Aufarbeitung ³⁾	Monomer-gehalt	NCO-Gehalt
1	MDI	Ethylenglykol	10 : 2	Ethylacetat	2 Tr. DBTL	A1	<0,5%	14,1%
2	MDI	NPG	10 : 1	Ethylacetat	2 Tr. DBTL	A2	<0,8%	13,0%
3	MDI	Diethyleneglykol	10 : 1	Ethylacetat	2 Tr. DBTL	A1	<0,5%	13,0%
4	MDI	1,3 Propandiol	10 : 1	Ethylacetat	2 Tr. DBTL	A1	<0,5%	13,0%
5	MDI	NPG	10 : 1	Xylool		A1	<0,5%	13,9%
6	MDI	HPN	10 : 1	Ethylacetat	2 Tr. DBTL	A1	<0,6%	13,1%
7	MDI	Diethyleneglykol	10 : 2	Ethylacetat	2 Tr. DBTL	A3	<0,5%	12,7%
8	MDI	HPN	10 : 2	Ethylacetat		A4	<0,5%	10,7%
9	TDI	Ethylenglykol	10 : 1	Ethylacetat	2 Tr. DBTL	A5	<0,6%	19,7%
10	MDI	1,2-Propyleneglykol	10 : 4	Ethylacetat	DBTL	A6	0,8%	13,2%
11	MDI	1,2-Propyleneglykol	10 : 2	Ethylacetat	DBTL	A7	0,6%	13,9%
12	TDI	1,2-Propyleneglykol	10 : 2	Ethylacetat	DBTL	A6	0,6%	19,2%

Anmerkungen zur Tabelle

1) NPG: Neopentylglycol, HPN: Hydroxypivalinsäureneopentylglycolester
 2) Tr.: Tropfen, DBTL: Dibutylzinnidilaurat
 3) Aufarbeitungsverfahren:
 A1: Isolierung nach Ausfällung des Reaktionsgemisches während der Synthese
 A2: wie A1, anschließend Auskristallisation im Kühlschrank zur Vervollständigung der Fällung
 A3: wie A1, Filtrat mit Hexan ausgefällt
 A4: Auskristallisation im Kühlschrank, Fällung mit Hexan
 A5: wie A1, anschließend Filtrat mit Hexan behandelt
 A6: mit Benzin ausgefällt und gewaschen
 A7: mit Benzin ausgefällt und gewaschen und mit Chlorbenzol gewaschen

[0046] Wie aus der Tabelle ersichtlich, lassen sich durch nachträgliches Umkristallisieren/Waschen des hochmolekularen Diisocyanates in aprotischen Lösungsmitteln die Monomerreste auf unter 0,5 Gew.-% reduzieren.

15 2. Umsetzung der hochmolekularen Diisocyanate mit Polyolen

Beispiel 13

20 [0047] Das hochmolekulare Diisocyanat des Beispiels 11 wurde nach bekannter Art mit dem hydroxifunktionellen Polyester Dynacoll 7380 (Fa. Creanova, Polyester aus Dodecandisäure und 1,6-Hexandiol, OH-Zahl 30) umgesetzt (Kennzahl 2,2). Das so entstandene PU-Prepolymer hatte einen NCO-Gehalt von 1,97 Gew.-% (theoretisch 2,01 Gew.-%) und eine Viskosität von 24,8 Pa · s bei 130°C. Der Restmonomergehalt betrug < 0,1 Gew.-%. Dieses Produkt zeigte gute Eigenschaften als reaktiver Schmelzklebstoff.

25 Beispiel 14

[0048] Analog zu Beispiel 13 wurde das hochmolekulare Diisocyanat des Beispiels 12 mit Dynacoll 7380 umgesetzt (Kennzahl 2,2), NCO-Gehalt 2,1 Gew.-% (theoretisch 2,16 Gew.-%) Viskosität 9,6 Pa · s bei 130°C. Der Restmonomergehalt betrug < 0,1 Gew.-%. Auch dieses Produkt zeigte gute Eigenschaften als reaktiver Schmelzklebstoff.

Beispiel 15 (Vergleich)

30 [0049] Zum Vergleich wurde ein Standard-Prepolymer für einen PU-Schmelzklebstoff aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit Dynacoll 7380 umgesetzt (Kennzahl 2,2). NCO-Gehalt 2,31 Gew.-% (theoretisch 2,35 Gew.-%) Viskosität 4,5 Pa · s bei 130°C. Der Restmonomergehalt wurde zu 2,8 Gew.-% bestimmt.

[0050] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben zwar im Vergleich zum Vergleichsprodukt eine etwas höhere Schmelzviskosität, dies beeinträchtigt jedoch nicht Ihren Einsatz als Schmelzklebstoff. Der wesentliche Vorteil gegenüber dem Stand der Technik ist der wesentlich reduzierte Gehalt an monomerem Diisocyanat im erfindungsgemäßen Schmelzklebstoff.

Patentansprüche

45 1. Reaktive Polyurethan-Kleb-/Dichtstoff-Zusammensetzung auf der Basis von Umsetzungsprodukten aus Polyolen und hochmolekularen Diisocyanaten, die durch Umsetzung von Diolen mit einem Molekulargewicht kleiner als 1000 mit monomeren Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht kleiner als 500, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten hochmolekularen Diisocyanate vor deren Umsetzung mit dem/den Polyol(en) maximal 10 mol% monomeres Diisocyanat enthalten.

50 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das monomere Diisocyanat ausgewählt wird aus der Gruppe alle Isomeren des Toluylendiisocyanat (TDI), entweder in isomerenreiner Form oder als Mischung mehrerer Isomerer, Naphthalin-1,5-diisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat sowie deren Mischungen, Xylen-diisocyanat (XDI), 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H₁₂MDI), 1-Isocyanato-methyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-diisocyanat (Isophorondiisocyanat, IPDI), Cyclohexan,1,4-diisocyanat, hydriertes Xylylendiisocyanat (H₆XDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), m- oder p-Tetramethylxylylendiisocyanat (m-TMXDI, p-TMXDI) oder Mischungen der vorgenannten Diisocyanate.

55 3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Diole ausgewählt werden aus der Gruppe der C2- bis C18-Alkandiole einschließlich der Isomeren wie z. B. Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Methylpropandiol, 1,6-Hexandiol, 2,4,4-Trimethylhexandiol-1,6, 2,2,4-Trimethylhexandiol-1,6, 1,4-Cyclohexan-dimethanol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Dipropylene-glycol, Tripropylene-glycol, Tetrapropylene-glycol, Poly(oxytetramethylene)glycol mit einem Molekulargewicht bis zu 650, Alkoxylierungsprodukte des Bisphenols A, Alkoxylierungsprodukte des Bisphenols F, der isomeren Dihydroxyanthracene, der isomeren Dihydroxynaphthaline, des Brenzkatechins, des Resorcins, des Hydrochinons mit bis zu 8 Alkoxy-Einheiten pro aromatischer Hydroxygruppe oder Mischungen der vorgenannten Diole.

60 4. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyol ein oder mehrere di- oder trifunktionelle Polyethylenglycole, Polypropylene-glycole, statistische oder Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Poly(oxytetramethylene)glycole, lineare oder verzweigte Polyesterpolyole, Poly- ϵ -Caprolactone, hydroxyfunktionelle Polybutadiene oder deren Hydrierungsprodukte, hydroxyfunktionelle Poly(meth)acrylate oder Mischungen der vorgenannten Polyole verwendet wird, wobei, das Zahlenmittel der Molmasse des/der Polyol(e)

400 bis 20 000, vorzugsweise 1000 bis 6000 beträgt.

5. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) in einem ersten Schritt die Diolkomponente mit einem stöchiometrischen Überschuß an monomerem Diisocyanat zu einem hochmolekularen Diisocyanat umgesetzt wird,
- b) ggf. durch Zugabe eines Nichtlösers für das hochmolekulare Diisocyanat dieses aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt wird,
- c) durch Filtration oder Zentrifugieren von nicht umgesetztem monomerem Diisocyanat befreit wird und
- d) in einem zweiten Schritt dieses hochmolekulare Diisocyanat mit einem Polyol umgesetzt wird, so daß ein reaktives Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen entsteht.

6. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) in einem ersten Schritt die Diolkomponente mit einem stöchiometrischen Überschuß an monomerem Diisocyanat zu einem hochmolekularen Diisocyanat umgesetzt wird,
- b) das überschüssige monomere Diisocyanat destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, und
- c) in einem zweiten Schritt dieses hochmolekulare Diisocyanat mit einem Polyol umgesetzt wird, so daß ein reaktives Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen entsteht.

7. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) in einem ersten Schritt die Diolkomponente mit einem stöchiometrischen Überschuß an monomerem Diisocyanat zu einem hochmolekularen Diisocyanat umgesetzt wird,
- b) das überschüssige monomere Diisocyanat durch selektive Extraktion aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, und
- c) in einem zweiten Schritt dieses hochmolekulare Diisocyanat mit einem Polyol umgesetzt wird, so daß ein reaktives Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen entsteht.

8. Verfahren nach Anspruch 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß im zweiten Schritt das NCO/OH Verhältnis 1,2 : 1 bis 5 : 1 beträgt.

9. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 5 bis 8 als Bindemittel für einen reaktiven ein- oder zweikomponentigen Kleb-/Dichtstoff, reaktiven Schmelzklebstoff oder lösungsmittelhaltigen Klebstoff.

Reaktionsanordnung

Die Zusammensetzung nach Anspruch 5 bis 8 kann in einem Reaktionsgefäß in einem Schritt oder in mehreren Schritten hergestellt werden. Es kann dabei z.B. die Diolkomponente mit einem Überschuß an monomerem Diisocyanat umgesetzt werden. Das Reaktionsprodukt kann dann mit einem Polyol umgesetzt werden, um ein reaktives Prepolymer zu erhalten. Alternativ kann das monomere Diisocyanat aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, um ein hochmolekulares Diisocyanat zu erhalten. Dieses kann dann mit einem Polyol umgesetzt werden, um ein reaktives Prepolymer zu erhalten.

Verarbeitungsmöglichkeiten

Die Zusammensetzung nach Anspruch 5 bis 8 kann als reaktiver Klebstoff, Dichtstoff oder Schmelzklebstoff hergestellt werden. Sie kann z.B. als reaktiver Klebstoff hergestellt werden, indem die Diolkomponente mit einem Überschuß an monomerem Diisocyanat umgesetzt wird. Das Reaktionsprodukt kann dann mit einem Polyol umgesetzt werden, um ein reaktives Prepolymer zu erhalten.

Die Zusammensetzung nach Anspruch 5 bis 8 kann als reaktiver Klebstoff, Dichtstoff oder Schmelzklebstoff hergestellt werden. Sie kann z.B. als reaktiver Klebstoff hergestellt werden, indem die Diolkomponente mit einem Überschuß an monomerem Diisocyanat umgesetzt wird. Das Reaktionsprodukt kann dann mit einem Polyol umgesetzt werden, um ein reaktives Prepolymer zu erhalten.

Die Zusammensetzung nach Anspruch 5 bis 8 kann als reaktiver Klebstoff, Dichtstoff oder Schmelzklebstoff hergestellt werden. Sie kann z.B. als reaktiver Klebstoff hergestellt werden, indem die Diolkomponente mit einem Überschuß an monomerem Diisocyanat umgesetzt wird. Das Reaktionsprodukt kann dann mit einem Polyol umgesetzt werden, um ein reaktives Prepolymer zu erhalten.

Die Zusammensetzung nach Anspruch 5 bis 8 kann als reaktiver Klebstoff, Dichtstoff oder Schmelzklebstoff hergestellt werden. Sie kann z.B. als reaktiver Klebstoff hergestellt werden, indem die Diolkomponente mit einem Überschuß an monomerem Diisocyanat umgesetzt wird. Das Reaktionsprodukt kann dann mit einem Polyol umgesetzt werden, um ein reaktives Prepolymer zu erhalten.

5

10

15

20

25

30

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ

Εγγραφή της Αγίας Μαρίας Βαρθολομαίου Καραϊσκάκη στην Επαρχία της Καστοριάς

२०१८ वर्षात् विद्यालयात् योग्य
विद्यार्थी विद्यालयात् विद्यार्थी

THE TOWER.

Regulation of *hsp70* by Hsp90